

POWERED BY **Dialog**

Pyrazole derivs. useful as selective herbicides - include halogenated benzoyl substit.
Patent Assignee: ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 55033413	A	19800308				198016	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 78105343 A (19780829)

Abstract:

JP 55033413 A

Pyrazole derivs of formula (I) are new. (where X' and X2 are halo; R is H or methyl; Y is hydroxy, p-acetylphenyl, p-phenoxyphenyl, p-diphenyl p-acetylaminophenyl or -O-cation). Prepn of (I) (where Y is Y') comprises reacting a cpd of formula (II): with a cpd of formula Halo-CRH-CO-Y' (where Y is OH, p-acetylphenyl, p-phenoxyphenyl, p-diphenyl or p-acetylaminophenyl) in the presence of alkaline substance.

(I) can control harmful weeds such as chufa, tooth cup and arrowhead without affecting crops such as rice. It can be applied to paddy fields, upland, fruit gardens, forests, and factory sites. It can be used for soil treatment and foliage treatment.

Derwent World Patents Index

© 2001 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 2510387

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55-33413

⑨ Int. Cl.³
C 07 D 231/20
A 01 N 43/56

識別記号

庁内整理番号
7306-4C
6347-4H

⑭ 公開 昭和55年(1980)3月8日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ ピラゾール誘導体及びそれらを含有する除草剤

⑯ 発明者 芳賀隆弘
草津市野村町221番地

⑰ 特 願 昭53-105343

⑯ 発明者 坂下信行
草津市野村町221番地

⑰ 出 願 昭53(1978)8月29日

⑯ 発明者 西川哲治
草津市平井町104番地

⑰ 発明者 西山隆三
高槻市真上町5丁目41番22号

⑰ 出 願 人 石原産業株式会社
大阪市西区江戸堀1丁目3番11号

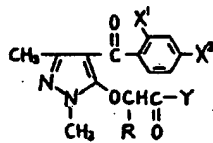
⑰ 発明者 木村史雄
草津市野村町221番地

明 細 書

1 発明の名称 ピラゾール誘導体及びそれらを含有する除草剤

2 特許請求の範囲

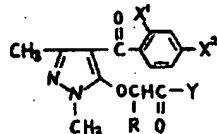
1-一般式



(I)

(式中 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、R は水素原子またはメチル基であり、Y は水酸基、p-アセチルフェニル基、p-フェノキシフェニル基、p-ジフェニル基、p-アセチルアミノフェニル基または -O- カチオンである) で表わされるピラゾール誘導体。

2-一般式

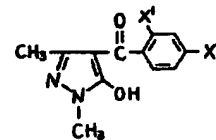


(II)

(式中 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、R は

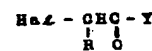
水素原子またはメチル基であり、Y は水酸基、p-アセチルフェニル基、p-フェノキシフェニル基、p-ジフェニル基、p-アセチルアミノフェニル基または -O- カチオンである) で表わされるピラゾール誘導体を有効成分として含有する除草剤。

3-一般式



(III)

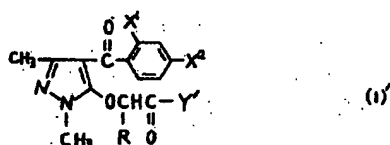
(式中 X^1 及び X^2 はハロゲン原子である) で表わされる化合物と。一般式



(IV)

(式中 Hal はハロゲン原子であり、R は水素原子またはメチル基であり、Y は水酸基、p-アセチルフェニル基、p-フェノキシフェニル基、p-ジフェニル基または p-アセチルアミノフェニル基である) で表わされる化合物とをアルカリ性物質の存在下に反応させ

て一般式

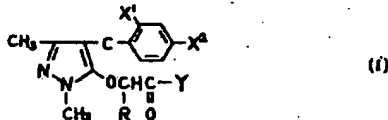


(式中 X^1 , X^2 , R 及び Y' は前述の通りである)
で表わされるピラゾール誘導体を製造する方法。

3. 発明の詳細を説明

本発明はピラゾール誘導体及びそれらを有効成分として含有する除草剤に関する。

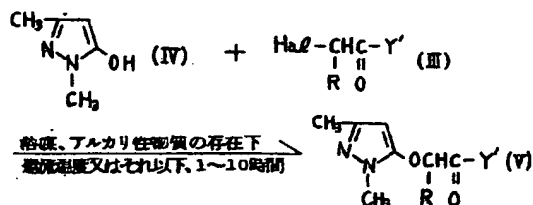
さらに詳しくは本発明は、一般式



(式中 X^1 及び X^2 はハロゲン原子であり、 R は水素原子またはメチル基であり、 Y' は水酸基、 p -アセチルフエニル基、 p -フェノキシフェニル基、 p -ジフェニル基、 p -アセチルアミノフェニル基または $-O-$ カチオンである) で表わされるピラゾール誘導体に係るものであり、

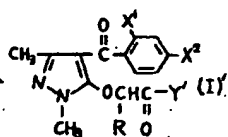
する溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジメチルホルムアミドなどがあげられ、またアルカリ性物質としては炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムなどがあげられる。また灰化銅、弗化銅などのハロゲン化オー側触媒を存在させた場合にその反応性を向上させることができる。

(a)



熱媒、触媒の存在下

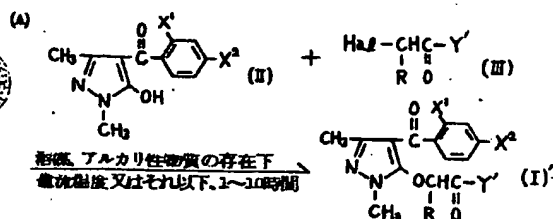
過渡温度又はそれ以下、1~10時間



並びにそれらを含む除草剤に係るものである。

前記一般式(I)の定義においてハロゲン原子としては弗素、塩素、臭素、炭素が $-O-$ カチオンのカチオンとしては、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、ジメチルアンモニウムなどが挙げられる。

本発明のピラゾール誘導体は例えば下記の方法で製造される。



上記反応式中 X^1 , X^2 及び R は前述の通りであり、 Y' は水酸基、 p -アセチルフエニル基、 p -フェノキシフェニル基、 p -ジフェニル基または p -アセチルアミノフェニル基であり、 Hal はハロゲン原子である。上記反応において使用

上記反応式中 X^1 , X^2 , R , Y' 及び Hal は前述の通りである。

化合物(II)と化合物(III)との反応においては、前述の製造方法(A)の場合と同様の溶媒、アルカリ性物質さらには触媒が使用できる。

化合物(V)と化合物(III)との反応においてはジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類、四塩化エタンなどのハロゲン化炭化水素類などの溶媒が使用でき、また、触媒としては塩化アルミニウム、塩化亜鉛、塩化オニウムなどの金属塩化物が使用できる。

このようにして得られたピラゾール誘導体は、さらに常法によつてその他の本発明ピラゾール誘導体に変換することができる。

次に本発明に係る具体的合成例を記載する。

合成例 1 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルベンゾイルメトキシ)ピラゾール
4-ツロプラスコに1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-ヒドロキシピラ

ゾール 1.5g を入れてメチルエチルケトン 30 ml に溶解させた。これに無水炭酸カリウム 1.4g を加えて攪拌しながら 4-アセチルフェナシルプロミド 1.2g を添加し、常圧状態で 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を冷却、濾過しメチルエチルケトンを留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラム（希釈液：塩化メチレン）で分離して融点 72~75℃ の目的物 1.9g を得た。

合成例 2 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(4-アセチルアミノベンゾイルメトキシ)ピラゾール

4ツロフラスコに 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-ヒドロキシピラゾール 2.0g を入れてメチルエチルケトン 30 ml に溶解させた。これに無水炭酸カリウム 1.5g を加えて攪拌しながら 4-アセチルアミノフェナシルプロミド 1.8g を添加し、常圧状態で 2 時間反応させた。反応終了後、生成物を濾過し、

フェニルベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 56~59℃

化合物 5 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-アセチルアミノベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 184~186℃

本発明のピラゾール誘導体は後記試験例にみる通り、除草剤の有効成分として使用した場合に好適な作用効果を示す。特にイネなどの作物に対して実質的に害を与えることなく、ヒエ、カヤツリグサ、キカシグサ、ホタルイ、ウリカワなどの有害雑草をよく防除する。

本発明除草剤は各種雑草に対してすぐれた除草効果をもたらすので、その適用範囲は水田をはじめ、畑地、果樹園、菜園、山林、農道、グラウンド、工場敷地など多岐にわたり、適用方法も土壌処理、茎葉処理を適宜選択できる。

本発明除草剤は、前述の有効成分すなわちピラゾール誘導体を水に直接溶解ないしは分散させて水溶液或は水分散液とするほか、硫酸土、

溶媒を留去して粗生成物を得た。これをシリカゲルカラム（希釈液：塩化メチレン）で分離して褐色油状物を得、これに適量のn-ヘキサンを加えて融点 184~186℃ の目的物 1.1g を得た。

以下に本発明の具体的化合物を記載する。

化合物 1 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(カルボキシメトキシ)ピラゾール

mp 79~81℃

化合物 2 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-アセチルベンゾイルメトキシ)ピラゾール mp 72~75℃

化合物 3 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-フェノキシベンゾイルメトキシ)ピラゾール 黄褐色油状物

化合物 4 1,3-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-

消石灰、炭酸カルシウム、滑石、ホワイトカーボン、カオリン、ベントナイト、ジークライトなどの担体；ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、エタノール、ジオキサン、アセトン、イソホロン、メチルイソブチルケトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、水などの溶剤；さらに必要に応じてアルキル硫酸ソーダ、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、リグニンスルホン酸ソーダ、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルなどのアニオン系或は非イオン系界面活性剤などを適宜配合し、乳剤、水和剤、液剤、粉剤、粒剤の形態に製剤して使用できる。製剤時の配合割合は例えば有効成分を 1~90 重量％含ましくは 1~70 重量％、担体または溶剤を 5~99 重量％含ましくは 25~99 重量％、界面活性剤を 0~30 重量％含ましくは 1~20 重量％とするのが適当である。

また本発明除草剤は他の除草剤、殺虫剤、殺菌剤などの農薬類、或は肥料、土壌などと混用、併用することができ、この場合に一層すぐれた効果を示す場合もある。

本発明除草剤の施用適量は無量条件、土壌条件、薬剤の剤形形態、施用時期、施用方法、対象雑草の種類などの相違により一般に規定できないが、一般に1アール当りの施用有効成分量として1~500g、望ましくは10~100gである。

次に本発明に係る除草剤の植物試験及び製剤の実施例を記載するが、勿論本発明はこれらの記載のみに限定されるものではない。

試験例 1

1/5000アールポットに水田土壌をいれて灌水させた後、食料ビエ種子を播種し、軽く覆土した。播種後発芽させた後水深約3cmの湛水状態で生育させ、子葉期が出現したときに各供試化合物の水分散液を有効成分当り100g/ℓになるように圃下処理した。薬液処理3週間後

に生育状態を肉眼で観察し、下記基準(1~5の5点法)に基づいて生育抑制程度を表わし、表1に記載した。

生育抑制程度 5: 完全な枯死状態

1: 無処理区と同様の生育

表 1

供試化合物 No.	生育抑制程度
1	5
2	5
3	5
4	5
5	5

試験例 2

薬液の有効成分量をかえることの他に前記試験例1の場合と同様にして試験を行ない、表2の結果を得た。

表 2

供試化合物 No.	有効成分量(g/ℓ)	生育抑制程度
2	30	5
	15	4
	7.5	3
3	30	5
	15	5
	7.5	5-4
4	30	5
	15	5
	7.5	4
5	30	5
	15	4
	7.5	3

試験例 3

1/5000アールポットに土壌を詰め灌水してホタルイの種子を播種すると共にウリカワの現茎を植え込んで温室内で生育させた。ホタルイ、ウリカワが約2葉期に達したときに水深を約3cmとし、各供試化合物の水分散液を圃下処理した。薬液処理3週間後に生育状態を肉眼で

観察し、試験例1の場合と同様の基準で生育抑制程度を表わし、表3の結果を得た。

表 3

供試化合物 No.	有効成分量 (g/ℓ)	生育抑制程度	
		ホタルイ	ウリカワ
1	30	5	5
	15	5	5
	7.5	4-5	5
3	30	5	5
	15	5	5
	7.5	5	—
5	30	5	5
	15	5	5
	7.5	4	5

製剤例 1

- (1) ペントナイト 58重量部
 (2) ジークライト 30重量部
 (3) リグニンスルホン酸ソーダ 5重量部

以上の各成分を混合、造粒し、これに適量のアセトンで希釈した1,5-ジメチル-4-(2,4-ジクロロベンゾイル)-5-(p-アセチル